

**WEST**☐ **Generate Collection** **Print**

L16: Entry 81 of 82

File: DWPI

Apr 20, 1993

DERWENT-ACC-NO: 1993-164286  
DERWENT-WEEK: 200051  
COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Diamond film prepn. avoiding explosive hydrogen@ gas - by using alcohol vapour as reaction gas avoiding hydrogen@ gas dilution in appts. for below magnetic field microwave plasma chemical vapour deposition

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SEMICONDUCTOR ENERGY LAB

SEME

PRIORITY-DATA: 1991JP-0290724 (October 8, 1991)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 05097583 A	April 20, 1993		005	C30B029/04
JP 3093836 B2	October 3, 2000		005	C30B029/04

!

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 05097583A	October 8, 1991	1991JP-0290724	
JP 3093836B2	October 8, 1991	1991JP-0290724	
JP 3093836B2		JP 5097583	Previous Publ.

INT-CL (IPC): C01B 31/06; C23C 16/26; C30B 29/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 05097583A

## BASIC-ABSTRACT:

The prepn. comprises using an alcohol as the reaction gas. The alcohol vapour is used without dilution by hydrogen gas and pref. the film forming is effected using an appts. for under-magnetic-field microwave plasma at a baseplate temp. not exceeding 200 deg.C.

USE/ADVANTAGE - Highly inflammable hydrocarbon is avoided. The raw material liq. at room temp. is safer and easier to handle, and the exhaust treatment is simpler. The use of lower alcohol is inexpensive.

In an example, methanol vapour was fed at a rate of 100 ccm under a reaction pressure of  $2.0 \times 10$  power (-1) Torr at a wafer temp. of 800 deg.C with application of microwave (2.45 GHz, 3 KW) under a magnetic field of max. 2 kGauss. The film forming speed was ca. 0.75 micron/hr.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/6

TITLE-TERMS: DIAMOND FILM PREPARATION AVOID EXPLOSIVE HYDROGEN@ GAS ALCOHOL VAPOUR REACT GAS AVOID HYDROGEN@ GAS DILUTE APPARATUS BELOW MAGNETIC FIELD MICROWAVE PLASMA CHEMICAL VAPOUR DEPOSIT

DERWENT-CLASS: E36 L02 M13

**BEST AVAILABLE COPY**

CPI-CODES: E31-N04A; L02-F05; L02-H04; M13-E02;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 \*01\*

Fragmentation Code

C106 C810 M411 M424 M720 M740 M903 M904 M910 N105

N142 N209 N224 N515 N520 Q453 Q464 R032 R043

Specific Compounds

01776P

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0270S; 1776P

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1993-072949

**WEST**☐ **Generate Collection** **Print**

L16: Entry 78 of 82

File: JPAB

Apr 20, 1993

PUB-NO: JP405097583A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05097583 A  
TITLE: METHOD FOR FORMING DIAMOND FILM

PUBN-DATE: April 20, 1993

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SUMINO, SHINYA

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD

APPL-NO: JP03290724

APPL-DATE: October 8, 1991

US-CL-CURRENT: 427/575

INT-CL (IPC): C30B 29/04; C01B 31/06; C23C 16/26

## ABSTRACT:

PURPOSE: To eliminate the need for hydrogen having high explosion, a hydrocarbon gas having high combustibility, etc., to increase safety by using an OH group-containing alcohol as a reaction gas and synthesizing a diamond film without diluting the gas with hydrogen.

CONSTITUTION: An OH group-containing alcohol (e.g. methanol or ethanol) is used as a reaction gas and is not diluted with hydrogen to form a diamond film. In the operation, a film is formed by using an organic microwave plasma CVD device and the temperature of a substrate or base on which a film is formed is made  $\leq 200^{\circ}\text{C}$ . Consequently, an unreleasable diamond film is safely and inexpensively synthesized.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&amp;Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-97583

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/04	R	7821-4G		
C 0 1 B 31/06		7003-4G		
C 2 3 C 16/26		7325-4K		
C 3 0 B 29/04	E	7821-4G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-290724

(22)出願日 平成3年(1991)10月8日

(71)出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所  
神奈川県厚木市長谷398番地

(72)発明者 角野 真也

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド膜作製方法

(57)【要約】

【目的】 本発明はダイヤモンド膜作製において、反応ガスの安全性および経済性を追求することを目的とするものである。

【構成】 通常は液体で存在しているOH基を含むアルコール類のみを用い、すなわち水素などで希釈せずに、ダイヤモンド膜を作製する方法を採用したものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ダイヤモンド膜を作製する方法において、反応ガスとしてOH基を含むアルコール類を用いる際に、水素を用いて希釈せずに、OH基を含むアルコール類のみを用いて合成されることを特徴とするダイヤモンド膜作製方法。

【請求項2】請求項1において、有磁場マイクロ波プラズマCVD装置を用いて成膜することを特徴とするダイヤモンド膜作製方法。

【請求項3】請求項1において、ダイヤモンド膜が合成される基体または基板が200℃以下であることを特徴とするダイヤモンド膜作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はダイヤモンド膜を、危険の少ない反応ガスを用いることによって作製する方法に関する。

【0002】本発明はダイヤモンド膜の低温合成に関する。

## 【0003】

【従来の技術】従来、ダイヤモンド膜を作製する際に、反応ガスとしては、炭素原子を含む原料ガスと該原料ガスを希釈する希釈ガスを混合したものが用いられている。また、前記混合ガスに酸素、ヘリウムなどの添加ガスを微量加えて用いることもある。

【0004】例えば、マイクロ波プラズマCVD（化学的気相成長法）装置を用いる場合においては、炭素原子を含む原料ガスとしてメタンを用いる際、水素で希釈することがダイヤモンド膜を作製する必要条件である。マイクロ波プラズマCVD装置は図1に示してあるように、反応ガスをマイクロ波（周波数が2.45GHz）によって励起することにより基板4上にダイヤモンド膜を合成する方法であり、ダイヤモンド膜が合成される際のメタン濃度は、0.5～1.5%である。ダイヤモンド膜の成膜速度はメタン濃度に対応して増加するが、質は逆に低下する。

【0005】マイクロ波プラズマCVD法によるダイヤモンド成膜では核発生とその後の成膜においてメタン濃度を変える方法が用いられることもあるが、該方法であってもメタン濃度は最大10%程度である。また、マイクロ波プラズマCVD法においては、ダイヤモンド膜合成における基体または基板の温度は700～900℃が適しており、該温度以下では析出物がないことさえあり、また該温度以上では非ダイヤモンド成分が増大し、黒鉛状になる。

【0006】他にダイヤモンド膜を形成する方法としては熱フィラメントCVD法がよく利用されている。該方法とは、例えば図2に示すように石英反応管1に反応性ガスをガス導入口2より流入し金属タングステン（またはタンタル）製フィラメント3に電流を流し該フィラ

ントを1500～3000℃に加熱し熱電子を放出させることによって基板4を700～1300℃に加熱する。化学反応により基体または基板4上にダイヤモンド膜を合成する方法である。この時、反応容器内の圧力は1～350Torrに維持されている。それゆえ、熱CVD法は安価で手軽に行うことができる方法である。本熱フィラメントCVD法においては、水素に対する原料ガス濃度は、通常0.5～2%である。また、酸素を添加ガスとして用いることにより成膜速度は向上することがわかっているが、水素に対する酸素濃度は0.5%程度が最適であり、それ以上になるとダイヤモンド膜が存在しなくなってくる。

【0007】以上のように、ダイヤモンド膜を合成する際、反応ガスとしてメタンなどの炭化水素ガスを用いると、水素で数%に希釈することが絶対に必要である。さらに、ダイヤモンド膜が合成される基体または基板は、700℃以上に加熱されなければならない。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】従来の技術では、炭素を含む原料ガス例えばメタン等は、爆発性の非常に高い水素により希釈することが絶対に必要であり、危険性が常に付きまとう。さらに、炭素を含む原料ガスとして炭化水素を用いるために、可燃性が常に存在している。

【0009】また、ダイヤモンド膜が合成される基体または基板の温度は700℃以上と高く、耐熱性の低い低融点の物質上にダイヤモンド膜を合成することは非常に困難であり、さらに、高温における成膜では基体または基板を取り出した際の冷却により、ダイヤモンド膜にひびが生じ剥離の原因になる可能性がある。

## 【0010】

【問題を解決するための手段】そこで我々は十分な安全性を考慮するために鋭利研究を重ねてきた結果、可燃性の強い炭化水素を用いる必要なしにダイヤモンド膜を合成することが可能である方法を発明した。すなわち、反応ガスとしてOH基を含むアルコール類を用いることによって、ダイヤモンド膜が合成されることがわかった。さらに、鋭利研究を重ねた結果、アルコール類を反応ガスとして用いるのであれば、水素で希釈せずとも膜質の良いダイヤモンド膜を作成することができることがわかった。このようにアルコール類100%でダイヤモンド膜が成膜できるので、原料ガスが非常に安価にたやすく手に入る方法によってダイヤモンド膜を合成することが可能になった。

【0011】上記のOH基を含むアルコールのみを用いてダイヤモンド膜を合成する方法においては、有磁場マイクロ波プラズマCVD装置を用いた場合に、最も効果が顕著に現れる。すなわち、有磁場マイクロ波CVD法は1Torr以下の減圧で行う方法であり、液体原料が気化されやすい条件になっているからである。有磁場マイクロ波プラズマCVD装置の概略図を図3に示す。磁

場コイル7による磁界とマイクロ波導波管6から反応室に導入されたマイクロ波の相互作用を利用してガス導入口2より流入される反応性ガスを効率よく励起し、基板4上にダイヤモンドを含む炭素膜またはダイヤモンド膜を形成する。基板4は基板保持板を加熱することにより外部コントロールされている。また、浮遊電界8を基板4に加えることもできる。反応ガスとしてはメタン、一酸化炭素、エチレン、メタノール、エタノールなどの通常において気体または液体の炭化水素を水素で希釈したガスが用いられている。また、水、二酸化炭素、酸素を少量添加したガスも用いられている。

【0012】本ダイヤモンド成膜においては、液体原料100%を用いてダイヤモンド合成を行うが、この際、バブリングをすることなしに加熱などの方法により液体をガス化しなければならない。また、液体タンク内を減圧にすることにより発生する蒸気圧を用いて反応室に一定量ガスを送り出すことも、原料液体の蒸気圧によっては可能である。

【0013】

【実施例】

「実施例1」本実施例においては、図3で示した有磁場マイクロ波プラズマCVD装置を用いてダイヤモンド膜の成膜を行った。該方法では1 Torr以下で成膜を行うことができるので、液体をガス化するには有利な方法である。以下に成膜条件を示す。基板はφ100mmのSiウェハを用いた。原料ガスとしてメタノール100ccmを用いた。反応圧力は $2.0 \times 10^{-1}$  Torr、基板温度は800℃、処理時間は4hr、マイクロ波(2.45GHz)出力3kW、最大磁場強度2kGauss。膜厚の測定は、成膜の際にSiウェハ上にマスキング用のダミーSiウェハを置き、成膜された部分とマスクにより成膜されなかった部分の段差により行った。

【0014】上記条件で成膜した結果、膜厚はおおよそ3μmであった。すなわち、成膜速度はおおよそ0.75μm/hrであった。

【0015】図4にφ100mmSiウェハの中心部分に成膜された膜の膜質をラマン分光法で測定した結果を示す。1550cm<sup>-1</sup>付近にアモルファス状炭素膜のブロードなピークが存在しているが、1333cm<sup>-1</sup>にダイヤモンドの鋭いピークを確認することができ、ダイヤモンド膜が成膜されたことがわかる。

【0016】「実施例2」本実施例においては、実施例1と同様の有磁場マイクロ波プラズマCVD装置を用いてダイヤモンド膜成膜を行った。但し、本実験では基板を冷却することにより、基板温度を100℃とした。その他の条件は実施例1と同様であり、原料ガスとしてメタノール100ccmを用いた。反応圧力は $2.0 \times 10^{-1}$  Torr、処理時間は10hr、マイクロ波(2.45GHz)出力3kW、最大磁場強度2kGauss

とした。

【0017】成膜された膜のラマン分光の結果を図5に示す。アモルファス状のピークがほとんど見られなくなっており膜質の良いダイヤモンド膜であることがわかる。

【0018】段差測定により膜厚を測定するとおおよそ1μm、成膜速度はおおよそ0.1μm/hrであった。従来、800℃前後の高温で成膜を行うと、実施例1に示すように成膜速度が0.5~0.8μmであるので、基板温度を低温にすることにより膜質は向上するが、成膜速度は減少することがわかる。しかし、従来の高温成膜において見られることのあったダイヤモンド膜の剥離現象はほとんど見られることは無くなった。

【0019】「実施例3」本実施例においては、磁場を用いないマイクロ波プラズマCVD装置を用いてダイヤモンド膜の合成を行った。該マイクロ波プラズマCVD装置の概略図を図1に示す。磁場を用いていないため非常に簡易な装置になっており、安価である。しかしながら、有磁場マイクロ波プラズマCVD法とは違い、ダイヤモンド膜を均一に合成することができる大きさはφ1cm程度と非常に小さい。しかし、機械的な工夫、例えば、基板保持台を移動させながら成膜する等の方法を行うことにより大面積上にダイヤモンド膜を合成することは可能になる。また、流量コントローラとして微差圧仕様のものを用いることにより、反応圧力が10Torr以上と高くても安定に原料ガスを供給できる。

【0020】以下に本実施例における成膜条件を示す。反応ガスとしてメタノール100ccm、マイクロ波(2.45GHz)出力600W、基板はφ2cmのSiウェハ、基板温度750~850℃、処理時間4hrとした。

【0021】段差測定により、膜厚を測定すると、おおよそ2.5μmであり、成膜速度はおおよそ0.6μm/hrであった。前記した膜厚は最大膜厚部分であり、膜厚のばらつきは±50%程度であった。

【0022】さらに、最大膜厚部分のラマン分光の結果を図6に示す。アモルファス状炭素膜のラマンピークが顕著であり、あまり膜質の良いダイヤモンド膜ではないが1333cm<sup>-1</sup>付近にピークが見られるためダイヤモンド成分が膜中に含まれていることが確認でき、この方法でもダイヤモンド膜の作製が可能であることを示した。

【0023】

【発明の効果】本発明を用いることによって、爆発性の高い水素を用いることなく、さらに可燃性の強い炭化水素ガスを用いることなく、ダイヤモンド膜を作製することができるようになった。また、反応ガスとして通常では液体である材料を用いるため高圧ポンプなどを用いる必要がなく安全である。さらに、排気ガスの処理も従来水素で希釈していた時より、簡便な方法で行うことがで

5

きるようになった。その上、低級アルコールは非常に安価なため、ダイヤモンド膜を安価な原料で合成できるようになった。

【0024】基板の温度が低温でもダイヤモンド膜が合成されるようになったため、低融点の金属等耐熱性の低い基体または基板上にダイヤモンド膜を合成することができるように、さらに熱膨張率が高いためにダイヤモンド膜が剥離していた基板上にも剥離せずにダイヤモンド膜を合成できるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】マイクロ波プラズマCVD装置の概略図を示す。

【図2】熱フィラメントCVD装置の概略図を示す。

【図3】有磁場マイクロ波プラズマCVD装置の概略図を示す。

【図4】有磁場マイクロ波プラズマCVD装置を用い

6

て、基板温度800℃で成膜したダイヤモンド膜のラマンスペクトルを示す。

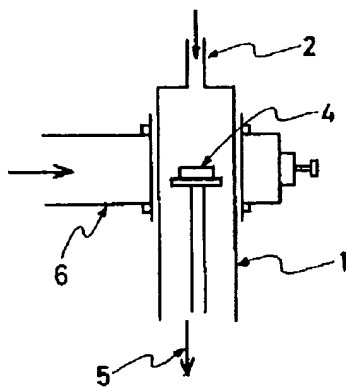
【図5】有磁場マイクロ波プラズマCVD装置を用いて、基板温度100℃で成膜したダイヤモンド膜のラマンスペクトルを示す。

【図6】マイクロ波プラズマCVD装置を用いて成膜したダイヤモンド膜のラマンスペクトルを示す。

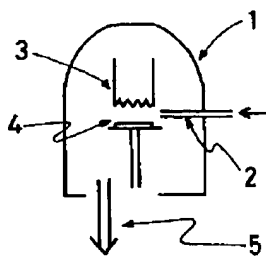
【符号の説明】

- 1 石英反応管
- 2 ガス導入口
- 3 フィラメント
- 4 基板
- 5 排気
- 6 マイクロ波導波管
- 7 磁場コイル
- 8 浮遊電位

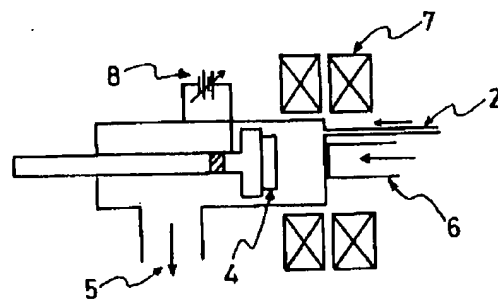
【図1】



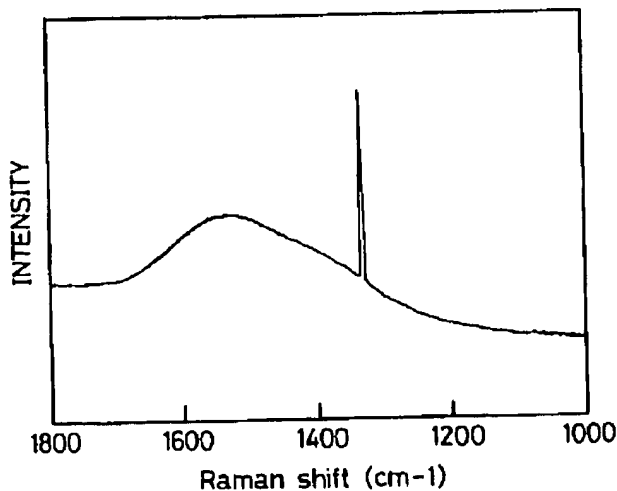
【図2】



【図3】



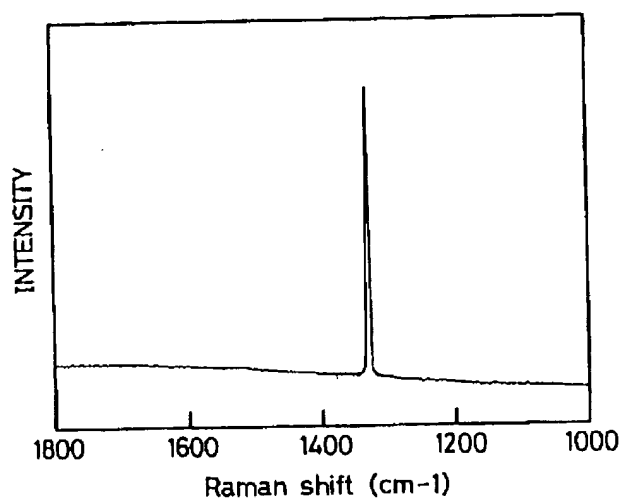
【図4】



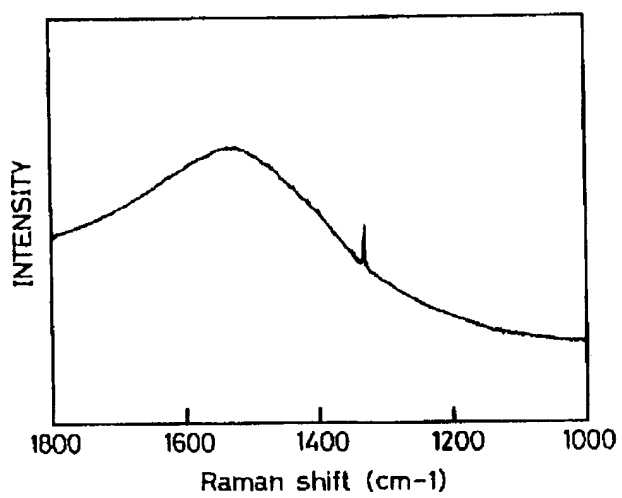
(5)

特開平5-97583

【図5】



【図6】





# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **05-097583**

(43)Date of publication of application : **20.04.1993**

(51)Int. Cl.

**C30B 29/04**

**C01B 31/06**

**C23C 16/26**

(21)Application number : **03-290724**

(71)Applicant : **SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD**

(22)Date of filing : **08.10.1991**

(72)Inventor : **SUMINO SHINYA**

## (54) METHOD FOR FORMING DIAMOND FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To eliminate the need for hydrogen having high explosion, a hydrocarbon gas having high combustibility, etc., to increase safety by using an OH group-containing alcohol as a reaction gas and synthesizing a diamond film without diluting the gas with hydrogen.

CONSTITUTION: An OH group-containing alcohol (e.g. methanol or ethanol) is used as a reaction gas and is not diluted with hydrogen to form a diamond film. In the operation, a film is formed by using an organic microwave plasma CVD device and the temperature of a substrate or base on which a film is formed is made  $\leq 200^{\circ}\text{C}$ . Consequently, an unreleasable diamond film is safely and inexpensively synthesized.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3093836

[Date of registration] 28.07.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the method of producing a diamond film by using reactant gas with little risk.

[0002] this invention relates to low-temperature composition of a diamond film.

[0003]

[Description of the Prior Art] In case a diamond film is produced conventionally, what mixed the dilution gas which dilutes the material gas containing a carbon atom and this material gas as reactant gas is used. Moreover, a minute amount, in addition using are also in the aforementioned mixed gas about addition gas, such as oxygen and helium.

[0004] For example, when using microwave plasma CVD (chemical vapor growth) equipment, in case methane is used as material gas containing a carbon atom, diluting with hydrogen is the requirement which produces a diamond film. As the microwave plasma CVD system is shown in drawing 1, by exciting reactant gas by microwave (frequency being 2.45GHz), it is the method of compounding a diamond film on a substrate 4, and the methane concentration at the time of a diamond film being compounded is 0.5 - 1.5%. Although the membrane formation speed of a diamond film increases corresponding to methane concentration, quality deteriorates conversely.

[0005] Although the method of changing methane concentration in membrane formation of karyogenesis and after that may be used in the diamond membrane formation by the microwave plasma CVD method, even if it is this method, methane concentration is about a maximum of 10%. Moreover, in a microwave plasma CVD method, 700-900 degrees C is suitable, there may be no sludge, and above this temperature, a non-diamond component increases and the temperature of the base in diamond film composition or a substrate becomes graphite-like below at this temperature.

[0006] As a method of forming a diamond film in others, heat filament CVD is used well. With this method, a substrate 4 is heated at 700-1300 degrees C by flowing reactant gas into the quartz coil 1 from a gas inlet 2, passing current on the filament 3 made from a metal tungsten (or tantalum), heating this filament at 1500-3000 degrees C, and making a thermoelectron emit, as shown in drawing 2. It is the method of compounding a diamond film on a base or a substrate 4 according to a chemical reaction. The pressure in a reaction container is maintained by 1 - 350Torr at this time. So, heat CVD is the method of it being cheap and performing easily. In \*\*\*\* filament CVD, the material gas concentration to hydrogen is usually 0.5 - 2%. If about 0.5% of the oxygen density to hydrogen is the optimal and it becomes more than it, a diamond film stops moreover, existing, although, as for membrane formation speed, by using oxygen as addition gas shows improving.

[0007] As mentioned above, if hydrocarbon gas, such as methane, is used as reactant gas in case a diamond film is compounded, to dilute with hydrogen to several% is absolutely required. Furthermore, the base or substrate by which a diamond film is compounded must be heated by 700 degrees C or more.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] In a Prior art, it needs to dilute by explosive, very high hydrogen absolutely, the material gas, for example, the methane etc., containing carbon etc., and danger always hangs around. Furthermore, in order to use a hydrocarbon as material gas containing carbon, the inflammability always exists.

[0009] Moreover, the temperature of the base by which a diamond film is compounded, or a substrate is as high as 700 degrees C or more, and it is very difficult to compound a diamond film on the matter of the heat-resistant low low melting point, and further, by hot membrane formation, by cooling at the time of taking out a base or a substrate, a crack may arise on a diamond film and it may become the cause of ablation.

[0010]

[Means for Solving the Problem] Then, we invented the method of compounding a diamond film without the need of using a strong inflammable hydrocarbon, as a result of coming sharp research in piles, in order to take sufficient safety into consideration. That is, by using the alcohols which contain OH basis as reactant gas showed that a diamond film was compounded. Furthermore, as a result of repeating sharp research, when using alcohols as reactant gas, it turns out that it cannot dilute with hydrogen but \*\* can also create a membranous good diamond film. Thus, since the diamond film formed membranes with 100% of alcohols, it became possible to compound a diamond film by the way material gas goes into a hand easily very cheaply.

[0011] In the method of compounding a diamond film only using the alcohol containing the above-mentioned OH basis, when an owner magnetic field microwave plasma CVD system is used, an effect shows up notably most. That is, owner magnetic field microwave CVD is the method of performing by reduced pressure of 1 or less Torr, and is because it has been the conditions which a liquid raw material is easy to be evaporated. The schematic diagram of an owner magnetic field microwave plasma CVD

system is shown in drawing 3. The reactant gas which flows from a gas inlet 2 using the interaction of the microwave introduced into the reaction chamber from a magnetic field with the magnetic field coil 7 and a microwave waveguide 6 is excited efficiently, and the carbon film or diamond film containing a diamond is formed on a substrate 4. External control of the substrate 4 is carried out by heating a substrate maintenance board. Moreover, the suspension electric field 8 can also be added to a substrate 4. The gas which diluted the hydrocarbon of a gas or a liquid with hydrogen in usual [ , such as methane, a carbon monoxide, ethylene, a methanol, and ethanol, ] as reactant gas is used. Moreover, the gas which carried out little addition of water, a carbon dioxide, and the oxygen is also used.

[0012] In this diamond membrane formation, although diamond composition is performed using 100% of liquid raw materials, you have to gasify a liquid by methods, such as heating, in this case, without carrying out bubbling. Moreover, it is also possible to send out constant-rate gas to a reaction chamber using the vapor pressure generated by making the inside of a liquid tank reduced pressure depending on the vapor pressure of a raw material liquid.

[0013]

[Example]

In the "example 1" this example, the diamond film was formed using the owner magnetic field microwave plasma CVD system shown by drawing 3. Since membranes can be formed by this method at 1 or less Torr, it is a method advantageous to gasifying a liquid. Membrane formation conditions are shown below. The substrate used phi100mm Si wafer. Methanol 100ccm was used as material gas. For  $2.0 \times 10^{-1}$  Torr and substrate temperature, 800 degrees C and the processing time are [ reaction pressure ] 4hr(s), 3kW of microwave (2.45GHz) outputs, and maximum magnetic-field-intensity 2kGauss. Measurement of thickness placed the dummy Si wafer for masking on Si wafer on the occasion of membrane formation, and the level difference of the formed portion and the portion which was not formed with a mask performed it.

[0014] As a result of forming membranes on the above-mentioned conditions, thickness was about 3 micrometers. That is, membrane formation speed was about 0.75 micrometer/hr.

[0015] The result which measured the membranous quality of the film formed by drawing 4 at a part for the core of a phi100mmSi wafer by the Raman spectroscopy is shown. Although the broadcloth amorphous-like carbon film peak exists in the  $1550\text{cm}^{-1}$  neighborhood, it turns out that the sharp peak of a diamond could be checked to  $1333\text{cm}^{-1}$ , and the diamond film was formed.

[0016] In the "example 2" this example, diamond film membrane formation was performed using the same owner magnetic field microwave plasma CVD system as an example 1. However, in this experiment, substrate temperature was made into 100 degrees C by cooling a substrate. Other conditions are the same as an example 1, and used methanol 100ccm as material gas. Reaction pressure was set to  $2.0 \times 10^{-1}$  Torr, and the processing time was set to 10hr(s), 3kW of microwave (2.45GHz) outputs, and maximum magnetic-field-intensity 2kGauss.

[0017] Raman of the formed film -- the result of a spectrum is shown in drawing 5 An amorphous-like peak is no longer seen hardly, and it turns out that it is a membranous good diamond film.

[0018] If thickness is measured by level difference measurement, it is about 1 micrometer. Membrane formation speed was about 0.1 micrometer/hr. Since membrane formation speed is 0.5-0.8 micrometers as shown in an example 1, when membranes are conventionally formed at the elevated temperature around 800 degrees C, although membranous quality improves by making substrate temperature into low temperature, it turns out that membrane formation speed decreases. However, most ablation phenomena of seeing of the diamond film seen in the conventional elevated-temperature membrane formation were lost.

[0019] In the "example 3" this example, the diamond film was compounded using the microwave plasma CVD system which does not use a magnetic field. The schematic diagram of this microwave plasma CVD system is shown in drawing 1. Since the magnetic field is not used, it is very simple equipment, and it is cheap. However, the size which can compound a diamond film uniformly unlike an owner magnetic field microwave plasma CVD method is very as small as about phi1cm. However, it becomes possible by taking the method of forming membranes, moving a mechanical device, for example, a substrate maintenance base, to compound a diamond film on a large area. Moreover, by using the thing of fine differential pressure specification as a flow controller, with 10 or more Torrs, even if reaction pressure is high, it can supply material gas stably.

[0020] The membrane formation conditions in this example are shown below. They are methanol 100ccm and a microwave (2.45GHz) output as reactant gas. 600W and the substrate were set to phi2cm Si wafer, the substrate temperature of 750-850 degrees C, and processing-time 4hr.

[0021] When thickness was measured by level difference measurement, it was about 2.5 micrometers and membrane formation speed was about 0.6 micrometer/hr. Said thickness was the maximum thickness portion and dispersion in thickness was about \*\*50%.

[0022] furthermore, Raman of the maximum thickness portion -- the result of a spectrum is shown in drawing 6 Although the Raman peak of an amorphous-like carbon film is remarkable and is seldom a membranous good diamond film, since a peak was seen to the  $1333\text{cm}^{-1}$  neighborhood, it could check that the diamond component was contained in a film, and it was shown also by this method that production of a diamond film is possible.

[0023]

[Effect of the Invention] The diamond film could be produced without using powerful inflammable hydrocarbon gas further, without using explosive high hydrogen by using this invention. Moreover, in order to use the material which is a liquid in usual as reactant gas, it is not necessary to use a high-pressure bomb etc., and is safe. Furthermore, processing of exhaust gas can also be performed now by the method simpler than the time of having diluted with hydrogen conventionally. Moreover, a lower alcohol can compound now eye a cheap hatchet and a diamond film from a cheap raw material very much.

[0024] In order to compound a diamond film also at low temperature, the diamond film could be compounded on a heat-resistant low base or substrates, such as a metal of the low melting point, and since coefficient of thermal expansion was still higher, the temperature of a substrate could compound the diamond film, without exfoliating also on the substrate in which the diamond film had exfoliated.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The diamond film production method characterized by being compounded only using the alcohols containing OH basis, without using and diluting hydrogen in case the alcohols which contain OH basis as reactant gas are used in the method of producing a diamond film.

[Claim 2] The diamond film production method characterized by forming membranes using an owner magnetic field microwave plasma CVD system in a claim 1.

[Claim 3] The diamond film production method characterized by the base or substrate by which a diamond film is compounded being 200 degrees C or less in a claim 1.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The schematic diagram of a microwave plasma CVD system is shown.

[Drawing 2] The schematic diagram of a heat filament CVD system is shown.

[Drawing 3] The schematic diagram of an owner magnetic field microwave plasma CVD system is shown.

[Drawing 4] The Raman spectrum of the diamond film which formed membranes at the substrate temperature of 800 degrees C is shown using an owner magnetic field microwave plasma CVD system.

[Drawing 5] The Raman spectrum of the diamond film which formed membranes at the substrate temperature of 100 degrees C is shown using an owner magnetic field microwave plasma CVD system.

[Drawing 6] The Raman spectrum of the diamond film which formed membranes using the microwave plasma CVD system is shown.

[Description of Notations]

1 Quartz Coil

2 Gas Inlet

3 Filament

4 Substrate

5 Exhaust Air

6 Microwave Waveguide

7 Magnetic Field Coil

8 Floating Potential

---

[Translation done.]